

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-137495

(43)Date of publication of application : 13.05.2004

---

(51)Int.Cl. C09D123/08  
B32B 27/32  
C09D 5/00  
C09D 7/12  
C09D129/04  
C09D135/00

---

(21)Application number : 2003-334706

(71)Applicant : TOYO INK MFG CO LTD

(22)Date of filing : 26.09.2003

(72)Inventor : KAMOSHITA MIYUKI  
YOSHIDA MITSUO

(30)Priority

Priority number : 2002282284 Priority date : 27.09.2002 Priority country : JP

---

(54) GAS BARRIER COATING MATERIAL AND GAS BARRIER LAMINATED ARTICLE USING THE SAME

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a film which is excellent in oxygen gas barrier properties in a high-humidity atmosphere, excluding chlorine in structure, in a mild condition compared to conventional method, and to provide a laminated article of the same.

SOLUTION: The gas barrier coating material comprises (A) a polyvinyl alcohol and (B) an ethylene/maleic acid copolymer at an (A)/(B) weight ratio of 50/50 to 10/90, and (D) at least a kind of metal compound selected from the group comprising hydroxides, oxides, halides, carbonates, sulfates, nitrates, sulfites and acetates of at least divalent metals selected from the group comprising Mg, Ca, Al, Fe, Co, Ni and Cu, in an amount of 0.05-30% by equivalent based on the carboxy group contained in the copolymer (B).

---

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-137495

(P2004-137495A)

(43) 公開日 平成16年5月13日 (2004.5.13)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>		F I		テーマコード (参考)	
C 0 9 D	123/08	C 0 9 D	123/08	4 F 1 0 0	
B 3 2 B	27/32	B 3 2 B	27/32 1 0 1	4 J 0 3 8	
C 0 9 D	5/00	C 0 9 D	5/00 D		
C 0 9 D	7/12	C 0 9 D	7/12		
C 0 9 D	129/04	C 0 9 D	129/04		
審査請求 未請求 請求項の数 6		O L		(全 2 0 頁)	最終頁に続く
(21) 出願番号 特願2003-334706 (P2003-334706)		(71) 出願人 000222118			
(22) 出願日 平成15年9月26日 (2003.9.26)		東洋インキ製造株式会社			
(31) 優先権主張番号 特願2002-282284 (P2002-282284)		東京都中央区京橋2丁目3番13号			
(32) 優先日 平成14年9月27日 (2002.9.27)		(72) 発明者 鴨下 深雪			
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)		東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋			
		インキ製造株式会社内			
		(72) 発明者 吉田 光男			
		東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋			
		インキ製造株式会社内			
		F ターム (参考) 4F100 AA02A AA05A AA07A AA08A AA18A			
		AA19A AA23A AA24A AK01B AK21A			
		AK42 AK70A BA02 EH46 GB15			
		JD02 JD03 YY00A			
		4J038 CB071 CE021 CG001 DB001 DD001			
		DG001 GA06 HA146 HA266 HA336			
		HA36 NA08 PA07 PC08			

(54) 【発明の名称】 ガスバリア性塗料及び該塗料を用いてなるガスバリア性積層体

## (57) 【要約】

【課題】 本発明の課題は、構造中に塩素を含有せず、高湿度下での酸素ガスバリア性に優れるフィルム及びその積層物を、従来よりも温和な条件で得ることにある。

【解決手段】 ポリビニルアルコール (A) とエチレン-マレイン酸共重合体 (B) とを (A) / (B) = 50 / 50 ~ 10 / 90 (重量比) で含有し、Mg、Ca、Al、Fe、Co、Ni 及び Cu からなる群より選ばれる2価以上の金属の水酸化物、酸化物、ハロゲン化物、炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、亜硫酸塩及び酢酸塩からなる群より選ばれる少なくとも1種の金属化合物 (D) を、前記エチレン-マレイン酸共重合体 (B) 中のカルボキシル基に対して当量で0.05 ~ 30%含有することを特徴とするガスバリア性塗料。

【選択図】 なし。

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

ポリビニルアルコール (A) とエチレン-マレイン酸共重合体 (B) とを (A) / (B) = 50 / 50 ~ 10 / 90 (重量比) で含有し、Mg、Ca、Al、Fe、Co、Ni 及び Cu からなる群より選ばれる 2 価以上の金属の水酸化物、酸化物、ハロゲン化物、炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、亜硫酸塩及び酢酸塩からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の金属化合物 (D) を、前記エチレン-マレイン酸共重合体 (B) 中のカルボキシル基に対して当量で 0.05 ~ 30 % 含有することを特徴とするガスバリア性塗料。

**【請求項 2】**

2 価以上の金属化合物 (D) が、Mg、Ca、Al、Fe、Co、Ni 及び Cu からなる群より選ばれる 2 価以上の金属の水酸化物及び酸化物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 記載のガスバリア性塗料。

10

**【請求項 3】**

2 価以上の金属化合物 (D) が、Mg の水酸化物、Mg の酸化物、Ca の水酸化物及び Ca の酸化物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のガスバリア性塗料。

**【請求項 4】**

2 価以上の金属化合物 (D) が、水酸基もしくはカルボキシル基と反応し得ることを特徴とする請求項 1 ないし 3 いずれか記載のガスバリア性塗料。

**【請求項 5】**

金属化合物 (D) を、エチレン-マレイン酸共重合体 (B) 中のカルボキシル基に対して、当量で 0.05 ~ 12.5 % 含有することを特徴とする請求項 1 ないし 4 記載のガスバリア性塗料。

20

**【請求項 6】**

請求項 1 ~ 5 いずれか記載のガスバリア性塗料から形成されるガスバリア層が、プラスチック基材上に直に、又はアンダーコート層を介してプラスチック基材上に積層されていることを特徴とするガスバリア性積層体。

**【発明の詳細な説明】**

30

**【技術分野】****【0001】**

本発明は、高湿度下においても優れたガスバリア性を有するガスバリア性積層体を形成し得るガスバリア性塗料に関するものである。

**【背景技術】****【0002】**

ポリアミドフィルム、ポリエステルフィルム等の熱可塑性樹脂フィルムは、強度、透明性、成形性に優れていることから、包装材料として幅広い用途に使用されている。しかし、これらの熱可塑性樹脂フィルムは酸素等のガス透過性が大きいので、一般食品、レトルト処理食品、化粧品、医療用品、農薬等の包装に使用した場合、長期間保存する内にフィルムを透過した酸素等のガスにより内容物の変質が生じることがある。

40

**【0003】**

そこで、熱可塑性樹脂の表面にポリ塩化ビニリデン (以下 PVDC と略記する) のエマルジョン等をコーティングし、ガスバリア性の高い PVDC 層を形成せしめた積層フィルムが食品包装等に幅広く使用されてきた。しかし、PVDC は焼却時に酸性ガス等の有機物質を発生するため、近年環境への関心が高まるとともに他材料への移行が強く望まれている。

**【0004】**

PVDC に代わる材料としてポリビニルアルコール (以下 PVA と略記する) は有毒ガスの発生もなく、低湿度雰囲気下でのガスバリア性も高いが、湿度が高くなるにつれて急

50

激にガスバリア性が低下するので、水分を含む食品等の包装には用いることが出来ない場合が多い。

#### 【0005】

PVAの高湿度下でのガスバリア性の低下を改善したポリマーとして、ビニルアルコールとエチレンの共重合体(EVOH)が知られている。しかし、高湿度でのガスバリア性を実用レベルに維持するためにはエチレンの共重合比をある程度高くする必要がある、このようなポリマーは水に難溶となる。

そこで、エチレンの共重合比の高いEVOHを用いてコーティング剤を得るには、有機溶媒または水と有機溶媒の混合溶媒を用いる必要がある、環境問題の観点からも望ましくなく、また有機溶媒の回収工程などを必要とするため、コスト高になるという問題がある

10

#### 【0006】

水溶性のポリマーからなる液状組成物をフィルムにコートし、高湿度下でも高いガスバリア性を発現させる種々の発明が下記特許文献に記載されている。

特許文献1：特開平06-220221号公報には、PVAとポリアクリル酸もしくはポリメタクリル酸との混合物に200℃であれば15分以上の熱を加えて、両ポリマーをエステル結合により架橋し、ガスバリア性フィルムを形成することが記載されている。

#### 【0007】

特許文献2：特開平07-102083号公報、特許文献3：特開平07-205379号公報、特許文献4：特開平07-266441号公報には、PVAとポリアクリル酸もしくはポリメタクリル酸の部分中和物との混合物に熱を加えることによって、両ポリマーをエステル結合により架橋し、ガスバリア性フィルムを形成することが記載されている。そして、特許文献2の[0017]、特許文献3の[0015]、特許文献4の[0010]には、中和剤としてアルカリ金属の水酸化物やアンモニアが記載されている。

20

#### 【0008】

特許文献5：特開平08-041218号公報には、PVAとポリカルボン酸と一価金属塩もしくは次亜リン酸塩とを含有する混合物に熱を加えることによって、両ポリマーをエステル結合により架橋し、ガスバリア性フィルムを形成することが記載されている。そして、[0014]には、ポリカルボン酸中のカルボキシル基中和用のアルカリとして、アルカリ金属の水酸化物やアンモニアが記載されている。また、[0025]には一価金属塩が例示され、さらに[0026]には、次亜リン酸塩として、アルカリ金属の他に、アルカリ土類金属の次亜リン酸塩が開示されている。

30

#### 【0009】

特許文献6：特開平10-237180号公報には、PVAとポリアクリル酸もしくはポリメタクリル酸との混合物に熱を加え、両ポリマーをエステル結合により架橋させた後、外部から金属又は金属イオンを作用させることによって、イオン架橋構造を形成させ、その後熱水処理を経てもガスバリア性がほとんど変わらないガスバリア性フィルムに関する発明が提案されている。例えば、エステル架橋構造を形成した後に、得られた生成物を金属又は金属イオンを含む水中に浸漬することによりイオン架橋構造を形成することが記載されている(請求項15、[0004]、[0037]～[0039]参照)。

40

イオン架橋構造を形成するための金属としては、アルカリ土類金属、その他2価金属イオンを与える金属、3価の金属イオンを与えることのできる金属が[0039]に開示されている。

また、第一工程のエステル化反応を促進するための触媒として、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸やそれらの塩を、予めPVAとポリアクリル酸もしくはポリメタクリル酸との混合物に添加しておくことも開示されている。次亜リン酸等の塩としては、アルカリ金属の他に、アルカリ土類金属の次亜リン酸塩が開示されている([0039]参照)。

#### 【0010】

特許文献7：特開2000-000931号公報には、PVAとポリアクリル酸もしくはポリメタクリル酸との混合物、あるいはPVAとポリアクリル酸もしくはポリメタクリ

50

ル酸の部分中和物との混合物から形成された成型物の表面に、金属化合物を含有する層を塗工する発明が提案されている（請求項1等）。金属化合物としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属等が開示されている（請求項4、[0019]参照）。

#### 【0011】

しかし、上記特許文献1～7に提案される発明では、高度なガスバリア性を発現させるためには高温での加熱処理もしくは長時間の加熱処理が必要であり、製造時に多量のエネルギーを要するため環境への負荷が少なくない。

また、高温で熱処理すると、バリア層を構成するPVA等の変色や分解の恐れが生じる。他、バリア層を積層しているプラスチックフィルム等の基材に皺が生じたり、カールや収縮などの変形が生じたり、包装用材料として使用できなくなる。プラスチック基材の劣化を防ぐためには、高温加熱に十分耐え得るような特殊な耐熱性フィルムを基材とする必要があり、汎用性、経済性の点で難がある。

一方、熱処理温度が低いと、非常に長時間処理する必要があり、生産性が低下するという問題点が生じる。

#### 【0012】

また、PVAに架橋構造を導入することで、上記PVAフィルムの問題点を解決するための検討がなされている。しかし、一般的に架橋密度の増加と共にPVAフィルムの酸素ガスバリア性の湿度依存性は小さくなるが、その反面PVAフィルムが本来有している乾燥条件下での酸素ガスバリア性が低下してしまい、結果として高湿度下での良好な酸素ガスバリア性を得ることは非常に困難である。

尚、一般にポリマー分子を架橋することにより耐水性は向上するが、ガスバリア性は酸素等の比較的小さな分子の侵入や拡散を防ぐ性質であり、単にポリマーを架橋してもガスバリア性が得られるとは限らず、たとえば、エポキシ樹脂やフェノール樹脂などの三次元架橋性ポリマーはガスバリア性を有していない。

#### 【0013】

さらに、PVAのような水溶性のポリマーを用いながらも、高湿度下で従来よりも高いガスバリア性を有するガスバリア性積層体を、従来よりも低温もしくは短時間の加熱処理で製造する発明が提案されている（特許文献8：特開2001-323204号公報、特許文献9：同2002-020677号公報、特許文献10：同2002-241671号公報参照）。

例えば、特許文献8には、PVA、エチレン-マレイン酸共重合体、ジルコニウム化合物及び前記エチレン-マレイン酸共重合体中のカルボキシル基中和用のアルカリ化合物を含有するガスバリア性コート剤が記載されている。そして、エチレン-マレイン酸共重合体中のカルボキシル基中和用のアルカリ化合物として、アルカリ金属やアルカリ土類金属の水酸化物等が使用し得る旨記載されている（請求項1、3、[0039]参照）。

#### 【0014】

また、特許文献9：特開2002-020677号公報の請求項1には、PVAと特定量のマレイン酸単位を含有するビニルポリマーとを含有するガスバリア性コート剤が記載され、請求項2に、マレイン酸単位を含有するビニルポリマーとして、メチルビニルエーテル-マレイン酸共重合体、イソブチレン-マレイン酸共重合体、エチレン-マレイン酸共重合体が記載されている。請求項3には、マレイン酸単位を含有するビニルポリマー中のカルボキシル基の0.1～80%当量のアルカリ化合物を含有するガスバリア性コート剤が記載されている。そして、[0023]には、アルカリ化合物として、アルカリ金属やアルカリ土類金属の水酸化物等が使用し得る旨記載されています。また、[0027]には架橋剤としてジルコニウム塩化合物等を用い得る旨記載されている。

#### 【0015】

また、特許文献10：特開2002-241671号公報の請求項1には、特定重合度のPVAとマレイン酸系共重合体とを含有するガスバリア性コート剤が記載されている。請求項3に、マレイン酸系共重合体として、メチルビニルエーテル-無水マレイン酸共重合体、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体、エチレン-無水マレイン酸共重合体が記

載されている。請求項5には、マレイン酸共重合体中のカルボキシル基の0.1～20%当量のアルカリ化合物を含有するガスバリア性コート剤が記載されている。そして、[0051]にマレイン酸系共重合体中のカルボキシル基中和用のアルカリ化合物として、アルカリ金属やアルカリ土類金属の水酸化物等が使用し得る旨記載され、アルカリ金属水酸化物が好適である旨記載されている。

#### 【0016】

特許文献8～10に開示される発明は、特許文献1～7に開示される発明よりも穏和な条件で高度なガスバリア性積層体を与えるものではある。

しかし、特許文献1～7に開示される発明よりも穏和な条件で、かつ特許文献8～10に開示される発明よりもガスバリア性に優れる積層体を提供することが要求されるようになった。

【特許文献1】特開平06-220221号公報

【特許文献2】特開平07-102083号公報

【特許文献3】特開平07-205379号公報

【特許文献4】特開平07-266441号公報

【特許文献5】特開平08-041218号公報

【特許文献6】特開平10-237180号公報

【特許文献7】特開2000-000931号公報

【特許文献8】特開2001-323204号公報

【特許文献9】特開2002-020677号公報

【特許文献10】特開2002-241671号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

#### 【0017】

本発明の課題は、水溶性のポリマーを用いながらも高湿度下で高いガスバリア性を有するガスバリア性積層体を、従来よりも穏和な条件で捉えることにある。

【課題を解決するための手段】

#### 【0018】

第1の発明は、ポリビニルアルコール(A)とエチレン-マレイン酸共重合体(B)とを(A)/(B)=50/50～10/90(重量比)で含有し、Mg、Ca、Al、Fe、Co、Ni及びCuからなる群より選ばれる2価以上の金属の水酸化物、酸化物、ハロゲン化物、炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、亜硫酸塩及び酢酸塩からなる群より選ばれる少なくとも1種の金属化合物(D)を、前記エチレン-マレイン酸共重合体(B)中のカルボキシル基に対して当量で0.05～30%含有することを特徴とするガスバリア性塗料に関する。

#### 【0019】

また、第2の発明は、2価以上の金属化合物(D)が、Mg、Ca、Al、Fe、Co、Ni及びCuからなる群より選ばれる2価以上の金属の水酸化物及び酸化物からなる群より選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする上記第1の発明に記載のガスバリア性塗料に関し、

さらに第3の発明は、2価以上の金属化合物(D)が、Mgの水酸化物、Mgの酸化物、Caの水酸化物及びCaの酸化物からなる群より選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする上記第1又は第2の発明に記載のガスバリア性塗料に関し、

さらに第4の本発明は、2価以上の金属化合物(D)が、水酸基もしくはカルボキシル基と反応し得ることを特徴とする上記最1～第3の発明のいずれかに記載のガスバリア性塗料に関する。

#### 【0020】

また、第5の発明は、金属化合物(D)を、エチレン-マレイン酸共重合体(B)中のカルボキシル基に対して、当量で0.05～12.5%含有することを特徴とする上記第1～第4の発明のいずれかに記載のガスバリア性塗料に関する。

## 【0021】

さらに第6の発明は、上記第1～第5の発明のいずれかに記載のガスバリア性塗料から形成されるガスバリア層が、プラスチック基材上に直に、又はアンダーコート層を介してプラスチック基材上に積層されていることを特徴とするガスバリア性積層体に関する。

## 【発明の効果】

## 【0022】

本発明により、構造中に塩素を含有せず、高湿度下での酸素ガスバリア性の点で優れるガスバリア性積層体を従来よりも温和な条件で提供することが出来た。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0023】

以下、本発明について詳細に説明する。

## 【ガスバリア層形成用塗料(C)】

ガスバリア層形成用塗料(C)は、後述するプラスチック基材等に塗布し、ガスバリア性を付与するためのものであり、PVA(A)とエチレン-マレイン酸共重合体(以下、EMAという)(B)と特定の2価以上の金属化合物とを含有するものである。

## 【0024】

## &lt;PVA(A)&gt;

本発明において用いられるPVAは、ビニルエステルの重合体を完全または部分ケン化するなどの公知の方法を用いて得ることができる。

ビニルエステルとしては、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、パーサチック酸ビニル等が挙げられ、中でも酢酸ビニルが工業的に最も好ましい

## 【0025】

本発明の効果を損ねない範囲で、ビニルエステルに対し他のビニル化合物を共重合することも可能である。他のビニル系モノマーとしては、クロトン酸、アクリル酸、メタクリル酸等の不飽和モノカルボン酸およびそのエステル、塩、無水物、アミド、ニトリル類や、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸などの不飽和ジカルボン酸およびその塩、炭素数2～30の $\alpha$ -オレフィン類、アルキルビニルエーテル類、ビニルピロリドン類などが挙げられる。

## 【0026】

本発明において、フィルム表面にガスバリア性を付与するために積層されるポリマーは水溶性とすることが生産上好ましく、疎水性の共重合成分を多量に含有させると水溶性が損なわれるので好ましくない。

## 【0027】

なお、ケン化方法としては公知のアルカリケン化法や酸ケン化法を用いることができ、中でもメタノール中で水酸化アルカリを使用して加アルコール分解する方法が好ましい。ケン化度は100%に近いほどガスバリア性の観点から好ましく、ケン化度が低すぎるとバリア性能が低下する。ケン化度は通常約95%以上が好ましく、98%以上であることがより好ましい。平均重合度は50～4000が好ましく、200～3000のものがより好ましい。

## 【0028】

## &lt;EMA(B)&gt;

本発明において用いられるエチレン-マレイン酸共重合体(B)は、無水マレイン酸とエチレンとを溶液ラジカル重合などの公知の方法で重合することにより得られるものである。また、本発明の目的を損なわない範囲で他のビニル化合物を少量共重合することも可能である。ビニル化合物としては例えば、アクリル酸メチル、メタアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタアクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタアクリル酸ブチル等のアクリル酸エステル類、ギ酸ビニル、酢酸ビニルなどのビニルエステル類、スチレン、p-スチレンスルホン酸、プロピレン、イソブチレンなどの炭素数3～30のオレフィン類や、PVAの水酸基などと反応する反応性基を有する化合物を挙げることができる。

## 【0029】

本発明におけるEMA (B) 中のマレイン酸単位は、10モル%以上含有することが好ましく、マレイン酸単位がほぼ等モルのエチレンと無水マレイン酸との交互共重合体が好ましい。マレイン酸単位が10モル%より少ないと、PVA単位との反応による架橋構造の形成が不十分でありガスバリア性が低下する。

また、本発明で用いられるEMA (B) は重量平均分子量が3000~1000000であることが好ましく、5000~900000であることがより好ましく、10000~800000であることが更に好ましい。

## 【0030】

なお、本発明で用いられるEMA (B) 中のマレイン酸単位は、乾燥状態では隣接カルボキシル基が脱水環化した無水マレイン酸構造となりやすく、一方、湿潤時や水溶液中では開環してマレイン酸構造となる。

## 【0031】

本発明において用いられるガスバリア層形成用塗料 (C) は、PVA (A) とEMA (B) の重量比が (A) / (B) = 50/50~10/90であることが重要であり、50/50~15/85であることが好ましく、55/45~20/80であることがさらに好ましく、40/60~25/75であることが特に好ましい。

EMAの重量比が50重量%より少ないと、特定の2価以上の金属化合物 (D) を含有することによる、後述するようなバリア層の架橋構造の形成が不十分であるため好ましくない。また、相対的にPVA (A) もしくはEMA (B) のいずれかが極端に多いと、PVA (A) とEMA (B) との反応による架橋構造の形成が不十分となり、特に高湿度下においてガスバリア性が低下する。

## 【0032】

<金属化合物 (D) >

本発明において用いられるガスバリア層形成用塗料 (C) は、PVA (A) とEMA (B) の他に、特定の2価以上の金属化合物 (D) を含有することが重要である。特定の2価以上の金属化合物 (D) を含有することによって、バリア層中にさらに架橋構造を形成し得る。特定の2価以上の金属化合物 (D) は、水酸基もしくはカルボキシル基と反応し得るものであることが好ましく、EMA由来のカルボキシル基と反応することがより好ましい。水酸基もしくはカルボキシル基と反応することによって、好適に架橋構造を形成する。ここで生じる架橋構造は、イオン結合、共有結合はもちろん配位的な結合であつてもよい。

## 【0033】

水酸基もしくはカルボキシル基と反応し得る金属化合物 (D) の金属は、Mg、Ca、Al、Fe、Co、Ni及びCuの7種からなる群より選ばれる少なくとも1種の2価以上の金属であり、その金属の水酸化物、酸化物、ハロゲン化物、炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、亜硫酸塩及び酢酸塩の8種からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物が、ここでいう金属化合物 (D) である。即ち、2価以上の金属化合物 (D) として、各金属ごとに8種類の化合物、例えばMgの例を挙げれば、Mgの水酸化物 (d1)、Mgの酸化物 (d2)、Mgのハロゲン化物 (d3)、Mgの炭酸塩 (d4)、Mgの硫酸塩 (d5)、Mgの硝酸塩 (d6)、Mgの亜硫酸塩 (d7) およびMgの酢酸塩 (d8) が存在する。同様に、CaについてCaの水酸化物 (d9) ~ Caの酢酸塩 (d16) の8種、AlについてAlの水酸化物 (d17) ~ Alの酢酸塩 (d24) の8種、FeについてFeの水酸化物 (d25) ~ Feの酢酸塩 (d32) の8種、CoについてCoの水酸化物 (d33) ~ Coの酢酸塩 (d40) の8種、NiについてNiの水酸化物 (d41) ~ Niの酢酸塩 (d48) の8種、CuについてCuの水酸化物 (d49) ~ Cuの亜硫酸塩 (d56) がそれぞれ存在する。これらは単独で、または複数種を組み合わせ用いられる。

なかでも、金属の種類についてはMgまたはCaが好ましく、すなわち、Mgの水酸化物 (d1)、Mgの酸化物 (d2)、Mgのハロゲン化物 (d3)、Mgの炭酸塩 (d4)



)、Mgの硫酸塩(d5)、Mgの硝酸塩(d6)、Mgの亜硫酸塩(d7)、Mgの酢酸塩、Caの水酸化物(d9)、Caの酸化物(d10)、Caのハロゲン化物(d11)、Caの炭酸塩(d12)、Caの硫酸塩(d13)、Caの硝酸塩(d14)、Caの亜硫酸塩(d15)およびCaの酢酸塩(d16)からなる群より選ばれる金属化合物(D)を用いることが好ましい。

さらに、各7種の金属の水酸化物または酸化物を用いることも好ましく、Mgの水酸化物(d1)、Mgの酸化物(d2)、Caの水酸化物(d9)、Caの酸化物(d10)、Alの水酸化物(d17)、Alの酸化物(d18)、Feの水酸化物(d25)、Feの酸化物(d26)、Coの水酸化物(d33)、Coの酸化物(d34)、Niの水酸化物(d41)、Niの水酸化物(d42)、Cuの水酸化物(d49)、Cuの酸化物(d50)からなる群より選ばれる金属化合物(D)を用いることも好ましい。

10

特にMgの水酸化物(d1)、Mgの酸化物(d2)、Caの水酸化物(d9)、Caの酸化物(d10)がさらに好ましく、Mgの水酸化物(d1)、Caの水酸化物(d9)が最も好ましい。

これら2価以上の金属化合物(D)は(複数種が含まれる場合にはその合計量として)、EMA(B)中のカルボキシル基に対し、当量で0.05~30%含まれることが重要であり、当量で0.05~12.5%含有することがより好ましく、0.1~10%含有することがさらに好ましく、0.15~7.5%であることが特に好ましく、0.5~7.5%であることが最も好ましい。

#### 【0034】

20

本発明において用いられる塗料(C)は、さらに無機層状化合物を含有することもできる。無機層状化合物を含有することにより、バリア層やガスバリア性積層体のガスバリア性をさらに向上させることができる。

ガスバリア性という観点からは、無機層状化合物の含有量が多い方が好ましい。しかし、無機層状化合物は、水親和性が強く吸湿しやすい。また無機層状化合物を含有する塗料は、高粘度化しやすいので塗装性を損ないやすい。さらに無機層状化合物の含有量が多いと、形成されるガスバリア層やガスバリア性積層体の透明性が低下する。

そこで、これらの観点から無機層状化合物は、PVA(A)とEMA(B)との合計100重量部に対して、1~300重量部であることが好ましく、2~200重量部であることがより好ましく、多くとも100重量部であることがさらに好ましい。

30

#### 【0035】

ここでの無機層状化合物とは、単位結晶層が重なって層状構造を形成する無機化合物であり、特に溶媒中で膨潤、劈開するものが好ましい。

無機層状化合物の好ましい例としては、モンモリロナイト、バイデライト、サポナイト、ヘクトライト、ソーコナイト、バーミキュライト、フッ素雲母、白雲母、パラゴナイト、金雲母、黒雲母、レピドライト、マーガライト、クリントナイト、アナンダイト、緑泥石、ドンバサイト、スドーアイト、クッケアイト、クリノクロア、シャモサイト、ニマイト、テトラシリリックマイカ、タルク、パイロフィライト、ナクライト、カオリナイト、ハロイサイト、クリソタイル、ナトリウムテニオライト、ザンソフィライト、アンチゴライト、ディッカイト、ハイドロタルサイトなどがあり、膨潤性フッ素雲母又はモンモリロナイトが特に好ましい。

40

#### 【0036】

これらの無機層状化合物は、天然に産するものであっても、人工的に合成あるいは変性されたものであってもよく、またそれらをオニウム塩などの有機物で処理したものであってもよい。

#### 【0037】

膨潤性フッ素雲母系鉱物は白色度の点で最も好ましく、次式で示されるものである。

$\alpha(MF) \cdot \beta(aMgF_2 \cdot bMgO) \cdot \gamma SiO_2$  (式中、Mはナトリウム又はリチウムを表し、 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $a$ 及び $b$ は各々係数を表し、 $0.1 \leq \alpha \leq 2$ 、 $2 \leq \beta \leq 3.5$ 、 $3 \leq \gamma \leq 4$ 、 $0 \leq a \leq 1$ 、 $0 \leq b \leq 1$ 、 $a+b=1$ である。)

50

## 【0038】

このような膨潤性フッ素雲母系鉱物の製造法としては、例えば、酸化珪素と酸化マグネシウムと各種フッ化物とを混合し、その混合物を電気炉あるいはガス炉中で1400～1500℃の温度範囲で完全に熔融し、その冷却過程で反応容器内にフッ素雲母系鉱物を結晶成長させる、いわゆる熔融法がある。

## 【0039】

また、タルクを出発物質として用い、これにアルカリ金属イオンをインターカレーションして膨潤性フッ素雲母系鉱物を得る方法がある（特開平2-149415号公報）。この方法では、タルクに珪フッ化アルカリあるいはフッ化アルカリを混合し、磁性ルツボ内で約700～1200℃で短時間加熱処理することによって膨潤性フッ素雲母系鉱物を得ることができる

10

## 【0040】

この際、タルクと混合する珪フッ化アルカリあるいはフッ化アルカリの量は、混合物全体の10～35重量%の範囲とすることが好ましく、この範囲を外れる場合には膨潤性フッ素雲母系鉱物の生成収率が低下するので好ましくない。

## 【0041】

珪フッ化アルカリ又はフッ化アルカリのアルカリ金属は、ナトリウムあるいはリチウムとすることが好ましい。これらのアルカリ金属は単独で用いてもよいし併用してもよい。また、アルカリ金属のうち、カリウムの場合には膨潤性フッ素雲母系鉱物が得られないが、ナトリウムあるいはリチウムと併用し、かつ限定された量であれば膨潤性を調節する目的で用いることも可能である。

20

## 【0042】

さらに、膨潤性フッ素雲母系鉱物を製造する工程において、アルミナを少量配合し、生成する膨潤性フッ素雲母系鉱物の膨潤性を調整することも可能である。

## 【0043】

モンモリロナイトは、次式で示されるもので、天然に産出するものを精製することにより得ることができる。

$\text{MaSi}_4(\text{Al}_{2-a}\text{Mg}_a)\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ （式中、Mはナトリウムのカチオンを表し、aは0.25～0.60である。また、層間のイオン交換性カチオンと結合している水分子の数は、カチオン種や湿度等の条件に応じて変わりうるので、式中では $n\text{H}_2\text{O}$ で表す。）

30

またモンモリロナイトには次式群で表される、マグネシアンモンモリロナイト、鉄モンモリロナイト、鉄マグネシアンモンモリロナイトの同型イオン置換体も存在し、これらを用いてもよい。

$\text{MaSi}_4(\text{Al}_{1.67-a}\text{Mg}_{0.5+a})\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

$\text{MaSi}_4(\text{Fe}_{2-a}^{3+}\text{Mg}_a)\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

$\text{MaSi}_4(\text{Fe}_{1.67-a}^{3+}\text{Mg}_{0.5+a})\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

（式中、Mはナトリウムのカチオンを表し、aは0.25～0.60である。）

## 【0044】

通常、モンモリロナイトはその層間にナトリウムやカルシウム等のイオン交換性カチオンを有するが、その含有比率は産地によって異なる。本発明においては、イオン交換処理等によって層間のイオン交換性カチオンがナトリウムに置換されていることが好ましい。また、水処理により精製したモンモリロナイトを用いることが好ましい。

40

## 【0045】

無機層状化合物は、PVA (A) 及びEMA (B) に直接混合することもできるが、混合する前に予め液状媒体に膨潤、分散しておくことが好ましい。膨潤、分散用の液状媒体としては、特に限定されないが、例えば天然の膨潤性粘土鉱物の場合、水、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、等のアルコール類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、アセトン等が挙げられ、水やメタノール等のアルコール類がより好ましい。

50

## 【0046】

本発明において用いられる塗料 (C) には、その特性を大きく損わない限りにおいて、熱安定剤、酸化防止剤、強化材、顔料、劣化防止剤、耐候剤、難燃剤、可塑剤、離型剤、滑剤などを添加してもよい。

## 【0047】

熱安定剤、酸化防止剤及び劣化防止剤としては、例えばヒンダードフェノール類、リン化合物、ヒンダードアミン類、イオウ化合物、銅化合物、アルカリ金属のハロゲン化物あるいはこれらの混合物が挙げられる。

## 【0048】

次に本発明の塗料 (C) の製造方法について説明する。

たとえば、PVA (A) と EMA (B) を別々に水溶液とし、使用前に混合して用いる方法が好ましい。

2価以上の金属化合物 (D) を用いる場合には、種々の方法で塗料 (C) を得ることができる。例えば、

(1) PVA (A) の水溶液と EMA (B) の水溶液とを混合する際に2価以上の金属化合物 (D) もしくは2価以上の金属化合物 (D) の水溶液を混合する、

(2) EMA (B) の水溶液に2価以上の金属化合物 (D) を予め溶解しておき、これと PVA (A) の水溶液とを混合する、

(3) PVA (A) の水溶液に2価以上の金属化合物 (D) を予め溶解しておき、これと EMA (B) の水溶液とを混合する、

等の方法が挙げられ、(2) の方法が好ましい。

## 【0049】

塗料 (C) の濃度 (= 固形分) は、塗装装置や乾燥・加熱装置の仕様によって適宜変更され得るものであるが、あまりに希薄な溶液ではガスバリア性を発現するのに十分な厚みの層をコートすることが困難となり、また、その後の乾燥工程において長時間を要するという問題を生じやすい。他方、塗料 (C) の濃度が高すぎると、均一な塗料を得にくく、塗装性に問題を生じ易い。このような観点から、塗料 (C) の濃度 (= 固形分) は、5～50重量%の範囲にすることが好ましい。

## 【0050】

## [ プラスチック基材 ]

上述のガスバリア層形成用塗料 (C) をプラスチック基材上に直に、又はアンダーコート層 (以下、UC層ともいう) を介してプラスチック基材上に塗布し、加熱処理することによって、ガスバリア性積層体を得ることができる。

ここで用いられるプラスチック基材は、熱成形可能な熱可塑性樹脂から押出成形、射出成形、ブロー成形、延伸ブロー成形或いは絞り成形等の手段で製造された、フィルム状基材の他、ボトル、カップ、トレイ等の各種容器形状を呈する基材であってもよく、フィルム状であることが好ましく、透明性に優れるものであることが好ましい。透明性に優れるプラスチック基材を用いてなるガスバリア性積層体で包装材を作ると、包装材の中を外部から見るができる。

また、プラスチック基材は、単一の層から構成されるものであってもよいし、あるいは例えば同時溶融押出しや、その他のラミネーションによって複数の層から構成されるものであってもよい。

## 【0051】

プラスチック基材を構成する熱可塑性樹脂としては、オレフィン系共重合体、ポリエステル、ポリアミド、スチレン系共重合体、塩化ビニル系共重合体、アクリル系共重合体、ポリカーボネート等が挙げられ、オレフィン系共重合体、ポリエステル、ポリアミドが好ましい。

## 【0052】

オレフィン系共重合体としては、低一、中一或いは高一密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン-共

10

20

30

40

50

重合体、アイオノマー、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体等が、

ポリエステルとしては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート/イソフタレート、ポリエチレンナフタレート等が、

ポリアミドとしては、ナイロン6、ナイロン6, 6、ナイロン6, 10、メタキシレンアジパミド等のポリアミド；

スチレン系共重合体としては、ポリスチレン、スチレン-ブタジエンブロック共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ブタジエン-アクリロニトリル共重合体（ABS樹脂）等が、

塩化ビニル系共重合体としては、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体等が、 10

アクリル系共重合体としては、ポリメチルメタクリレート、メチルメタクリレート・エチルアクリレート共重合体等がそれぞれ挙げられる。

これらの熱可塑性樹脂は、単独で使用してもよいし、2種以上を混合し使用しても良い。

### 【0053】

前記の熔融成形可能な熱可塑性樹脂には、所望に応じて顔料、酸化防止剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、滑剤などの添加剤の1種或いは2種類以上を樹脂100重量部当りに合計量として0.001部乃至5.0部の範囲内で添加することもできる。

また、本発明のガスバリア性積層体を用いて後述するように包装材を形成する場合、包装材としての強度を確保するために、ガスバリア性積層体を構成するプラスチック基材として、各種補強材入りのものを使用することができる。即ち、ガラス繊維、芳香族ポリアミド繊維、カーボン繊維、パルプ、コットン・リントー等の繊維補強材、或いはカーボンブラック、ホワイトカーボン等の粉末補強材、或いはガラスフレーク、アルミフレーク等のフレーク状補強材の1種類或いは2種類以上を、前記熱可塑性樹脂100重量部当り合計量として2乃至150重量部の量で配合でき、更に増量の目的で、重質乃至軟質の炭酸カルシウム、雲母、滑石、カオリン、石膏、クレイ、硫酸バリウム、アルミナ粉、シリカ粉、炭酸マグネシウム等の1種類或いは2種類以上を前記熱可塑性樹脂100重量部当り合計量として5乃至100重量部の量でそれ自体公知の処方に従って配合しても何ら差支えない。 20 30

さらに、ガスバリア性の向上を目指して、鱗片状の無機微粉末、例えば水膨潤性雲母、クレイ等を前記熱可塑性樹脂100重量部当り合計量として5乃至100重量部の量でそれ自体公知の処方に従って配合しても何ら差支えない。

### 【0054】

#### 「アンダーコート層」

本発明のガスバリア性積層体は、上述のガスバリア層形成用塗料（C）をプラスチック基材上に直に、又はUC層を介してプラスチック基材上に塗布し、加熱処理することによって得られる。UC層は、ガスバリア層とプラスチック基材との間に位置し、ガスバリア層の密着性向上の役割を主として担う。

UC層は、ウレタン系、ポリエステル系、アクリル系、エポキシ系等種々のポリマーから形成され得、ウレタン系のUC層が好ましい。 40

### 【0055】

例えば、ウレタン系のUC層の場合、

(1) ポリエステルポリオールやポリエーテルポリオール等のポリオール成分とポリイソシアネート成分とを含有するUC用組成物をプラスチック基材上に塗工、加熱し、ポリオール成分とポリイソシアネート成分とを反応させ、ウレタン系のUC層を形成することができる。該UC層上に、前記塗料（C）の溶液を塗工し、これを加熱すれば基材/UC層/ガスバリア層からなる積層体を得ることができる。

(2) UC用組成物をプラスチック基材上に塗工、乾燥し、ポリオール成分とポリイソシアネート成分との反応が完了していない、UC層の前駆体を得、該前駆体上に前記塗料（ 50

C) の溶液を塗工し、加熱することによってUC層の形成とガスバリア層の形成とを一度に行って、基材/UC層/ガスバリア層を得ることもできる。

(3) あるいは、UC用組成物をプラスチック基材上に塗工後、加熱せずに、前記ガスバリア層形成用塗料を塗工し、加熱することによってUC層の形成とガスバリア層の形成とを一度に行って、基材/UC層/バリア層からなる積層体を得ることもできる。

UC用組成物に含まれるポリイソシアネートが、ガスバリア層との界面領域において、PVA (A) 中の水酸基とも反応し、密着性向上に寄与する他、ガスバリア層の架橋を補助し、耐水性の向上にも効果があると考えられるので、(2)、(3)の方法が好ましい。

#### 【0056】

UC層の形成に供されるポリオール成分としては、ポリエステルポリオールが好ましく、ポリエステルポリオールとしては、多価カルボン酸もしくはそれらのジアルキルエステルまたはそれらの混合物と、グリコール類もしくはそれらの混合物とを反応させて得られるポリエステルポリオールが挙げられる。

多価カルボン酸としては、例えばイソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族多価カルボン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、シクロヘキサレンジカルボン酸の脂肪族多価カルボン酸が挙げられる。

グリコールとしては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサンジオールなどが挙げられる。

#### 【0057】

これらのポリエステルポリオールは、ガラス転移温度（以下、T<sub>g</sub>という）-50℃～120℃のものが好ましく、-20℃～100℃のものがより好ましく、0℃～90℃のものがさらに好ましい。ポリエステルポリオールの好適なT<sub>g</sub>は、塗料(C)を塗布後加熱硬化する際の加熱硬化条件とも関係する。比較的低温で加熱硬化する場合には、比較的高T<sub>g</sub>のポリエステルポリオールが好ましく、比較的高温で加熱硬化する場合には、低温から高温まで比較幅広いT<sub>g</sub>のポリエステルポリオールが好適に使用できる。例えば、180℃で塗料(C)を加熱硬化する場合には、70～90℃程度のT<sub>g</sub>のポリエステルポリオールが好ましい。一方、200℃で塗料(C)を加熱硬化する場合には、0～90℃程度のT<sub>g</sub>のポリエステルポリオールを使用することができる。

また、これらのポリエステルポリオールの数平均分子量は1000～10万のものが好ましく、3000～5万のものがより好ましく、1万～4万のものがさらに好ましい。

#### 【0058】

UC層の形成に供されるポリイソシアネートとしては、例えば、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 2'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、1, 5-テトラヒドロナフタレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネートなどの芳香族ポリイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1, 3-シクロヘキシレンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキシレンジイソシアネート、水素添加キシリレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート等の脂肪族ポリイソシアネート、

上記ポリイソシアネート単量体から誘導されたイソシアヌレート、ビュレット、アロファネート等の多官能ポリイソシアネート化合物、あるいはトリメチロールプロパン、グリセリン等の3官能以上のポリオール化合物との反応により得られる末端イソシアネート

10

20

30

40

50

基含有の多官能ポリイソシアネート化合物等を挙げることができる。ヘキサメチレンジイソシアネート（以下、HMD I ともいう）の三量体である 3 官能イソシアヌレート体が好ましい。

#### 【0059】

ポリエステルポリオールとポリイソシアネートの重量比は 10 : 90 ~ 99 : 1 のものが好ましく、30 : 70 ~ 90 : 10 のものがより好ましく、50 : 50 ~ 85 : 15 のものがさらに好ましい。

#### 【0060】

UC 層の膜厚は使用する用途に応じて適宜決めることができるが、0.1  $\mu\text{m}$  ~ 10  $\mu\text{m}$  の厚みであることが好ましく、0.1  $\mu\text{m}$  ~ 5  $\mu\text{m}$  の厚みであるとより好ましく、0.1  $\mu\text{m}$  ~ 1  $\mu\text{m}$  の厚みであることが特に好ましい。0.1  $\mu\text{m}$  未満の厚みでは接着性を発現する事が困難となり、一方 10  $\mu\text{m}$  を越える厚みになると塗工等の生産工程において困難を生じやすくなる。

#### 【0061】

UC 用組成物中のポリエステルオールとポリイソシアネートとの濃度は適切な溶剤を用いて調節することができ、その濃度は両者を足して 0.5 ~ 80 重量% の範囲であることが好ましく、1 ~ 70 重量% の範囲であることがより好ましい。溶液の濃度が低すぎると、必要な膜厚の塗膜を形成することが困難となり、また、乾燥時に余分な熱量を必要としてしまうので好ましくない。溶液の濃度が高すぎると溶液粘度が高くなりすぎて、混合、塗工時などにおける操作性の悪化を招く問題が生じる。

#### 【0062】

UC 用組成物に使用できる溶剤としては、例えば、トルエン、MEK、シクロヘキサノン、ソルベッソ、イソホロン、キシレン、MIBK、酢酸エチル、酢酸ブチルがあげられるが、これらに限定されるものではない。

UC 層には上記成分の他に、公知である硬化促進触媒、充填剤、軟化剤、老化防止剤、安定剤、接着促進剤、レベリング剤、消泡剤、可塑剤、無機フィラー、粘着付与性樹脂、繊維類、顔料等の着色剤、可使用時間延長剤等を使用することもできる。

#### 【0063】

UC 層、バリア層を形成するには、各層を形成するための組成物を、ロールコーター方式、グラビア方式、グラビアオフセット方式、スプレー塗装方式、あるいはそれらを組み合わせた方式などにより、それぞれプラスチック基材上、UC 層上に、所望の厚さに塗布することができるが、これらの方式に限定されるものではない。

また、未延伸フィルムに塗布して乾燥した後、延伸処理することもできる。例えば、乾燥後、テンター式延伸機に供給してフィルムを走行方向と幅方向に同時に延伸（同時 2 軸延伸）、熱処理することもできる。あるいは、多段熱ロール等を用いてフィルムの走行方向に延伸を行った後に塗料等を塗布し、乾燥後、テンター式延伸機によって幅方向に延伸（逐次 2 軸延伸）してもよい。また、走行方向の延伸とテンターでの同時 2 軸延伸を組み合わせることも可能である。

本発明におけるガスバリア層の厚みは、積層体のガスバリア性を十分高めるためには少なくとも 0.1  $\mu\text{m}$  より厚くすることが望ましい。

#### 【0064】

##### 「ガスバリア性積層体」

本発明のガスバリア性積層体は、上述のガスバリア層形成用塗料 (C) をプラスチック基材上に直に、又は UC 層を介してプラスチック基材上に塗布し、加熱処理することによって得られる。

即ち、塗料 (C) を塗布した後、加熱処理することによって、PVA (A) と EMA (B) とのエステル化反応、及び 2 価以上の金属化合物 (D) と PVA (A)、もしくは該金属化合物 (D) と EMA (B) との反応が生起し、ガスバリア性積層体が生成される。

#### 【0065】

PVA (A) と EMA (B) との比や、塗料中に含まれる 2 価以上の金属化合物 (D)

10

20

30

40

50

の含有量等によっても影響を受け得るので、塗料 (C) の好ましい加熱処理条件は一概には言えないが、100℃以上300℃以下の温度で行うことが好ましく、120℃以上250℃以下がより好ましく、140℃以上240℃以下がさらに好ましく、160℃以上220℃以下が特に好ましい。

詳しくは、100℃以上140℃未満の温度範囲で90秒以上、または140℃以上180℃未満の温度範囲で1分以上、または180℃以上250℃未満の温度範囲で30秒以上の熱処理を行うことが好ましく、

100℃以上140℃未満の温度範囲で2分以上、または140℃以上180℃未満の温度範囲で90秒以上、または180℃以上240℃以上の温度範囲で1分以上の熱処理を行うことがより好ましく、

100℃以上140℃未満の温度範囲で4分以上、または140℃以上180℃未満の温度範囲で3分以上、または180℃以上220℃未満の温度範囲で2分程度の熱処理を行うことが特に好ましい。

#### 【0066】

加熱処理の温度が低すぎるあるいは時間が短すぎると、架橋反応が不十分となり、ガスバリア性積層体の耐水性が不十分となる。また、300℃を超える温度で加熱処理を行うと、形成されるバリア層及びプラスチック基材に変形、熱分解等が生じ、その結果ガスバリア性等の物性低下が引き起こされ易い。

また、加熱処理時間が長いほど、高湿度下でのガスバリア性は向上する傾向にあるが、生産性および基材フィルムの熱による変形、劣化等を考慮すると加熱処理時間は1時間以内であることが好ましく、30分以内であるとより好ましく、20分以内であることが特に好ましい。

例えば、PVA (A) / EMA (B) = 30 / 70 (重量比)、Mg (OH)<sub>2</sub>をEMA (B) 中のCOOHに対して1~5%となるように含有した場合には、160~200℃で15秒~10分程度加熱処理することが好ましい。

#### 【0067】

このガスバリア性積層体を、2価以上の金属化合物を含有する水（以下、単に「水」と略記することもある）の存在下で、そのガスバリア層が直に水と接触する状態でさらに加熱処理すると、その詳細な機構はまだ不明ではあるが、プラスチック基材自体及びバリア層の熱劣化を伴うことなく、ガスバリア性を向上させることができる。すなわち、この塗料 (C) は、熱硬化後の水の存在下での加熱処理により、そのガスバリア性がさらに高まるという特性を有している。2価以上の金属化合物を含有する水としては、イオン交換水や精製水や蒸留水以外の水であればよく、身近な水道水を用いることができる。

#### 【0068】

ガスバリア性積層体をこのような水の存在下に加熱処理する方法としては、以下に示すような種々の方法が挙げられる。

- (1) ガスバリア性積層体を水（湯）に浸漬する。
- (2) ガスバリア性積層体に水（湯）を霧状、シャワー状にして吹き付ける。
- (3) ガスバリア性積層体を高湿度下におく。
- (4) ガスバリア性積層体を水蒸気にさらす。水蒸気を吹き付けつつ、熱ロールで加熱してもよい。

これら複数の方法を組み合わせることもできる。

処理に使用する水の温度や環境温度は、90℃以上であることが好ましく、95℃以上であることがより好ましく、100~140℃であることがさらに好ましく、110~130℃であることが最も好ましい。また、処理時間は、1分以上であることが好ましく、10分以上であるとさらに好ましく、20分以上であることが最も好ましい。水の温度や環境温度はより高く、処理時間はより長い方が好ましいが、生産性、経済性、省エネルギー等の観点から、温度は高くても140℃程度、時間は長くても1時間程度が現実的である。

#### 【0069】

処理条件によっても異なるので一概には言えないが、水の存在下に加熱処理することによって、高湿度下における酸素透過度を処理前のレベルの $1/1.5 \sim 1/70$ 程度にまで小さくし、酸素ガスバリア性を向上することができる。

例えば、 $25^{\circ}\text{C}$ 、 $80\%$ 相対湿度の条件下で測定した酸素透過度が、処理前は $13\text{cc} \cdot \mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot 24\text{h} \cdot \text{atm}$ 以下、良くて $3.1\text{cc} \cdot \mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot 24\text{h} \cdot \text{atm}$ 程度だった透過度が、水の存在下に加熱処理することによって、 $1.5\text{cc} \cdot \mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot 24\text{h} \cdot \text{atm}$ 以下に、そして良い場合には $0.05\text{cc} \cdot \mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot 24\text{h} \cdot \text{atm}$ 程度にまで酸素透過度を低下することができる。

#### 【0070】

また、食品を収容する容器（包装材）のうち、食品を容器（＝包装材）に収容した後、加圧下に水蒸気でレトルト処理（殺菌処理）する必要がある場合には、このレトルト処理を利用して包装材を構成するガスバリア層の性能を向上することもできる。

即ち、ガスバリア性積層体を得、これを用いて食品包装容器を得、食品を収容した後、加圧下に水蒸気で $120^{\circ}\text{C}$ 、 $30$ 分程度レトルト処理（殺菌処理）することによって、食品包装容器を構成していたガスバリア性積層体のガスバリア性を向上させることもできる。

#### 【0071】

ガスバリア性積層体を上記のような食品の包装材として用いる場合、そのプラスチック基材側が食品側（内側）となり、ガスバリア層が外側となっていることが好ましい。また、ガスバリア層がガスバリア性積層体の最外層を構成する場合だけでなく、このガスバリア層上に任意のポリマーからなる層がさらに形成されていてもよい。あるいはガスバリア層等が形成されていない側のプラスチック基材上に任意のポリマー層からなる層がさらに形成されていてもよいし、ガスバリア層とプラスチック基材との間にUC層以外の任意の層が形成されていてもよい。

他のポリマー層が形成されることによりガスバリア層がガスバリア性積層体の最外層ではない構成となっているときに、上記のような水の存在下に加熱処理を行うと、ガスバリア層が最外層となっているときのようなガスバリア性の向上が得られず、むしろ、ガスバリア性が低下する傾向がみられる。

しかし、本発明のガスバリア性積層体のように2価以上の金属化合物（D）を含むガスバリア層を用いることにより、それ以外の金属化合物、例えばナトリウム化合物などを用いた場合に比べ、そのガスバリア性低下の程度が小さく、ガスバリア性低下に対する何らかの抑制効果が得られることが判明している。

#### 【実施例】

#### 【0072】

以下に実施例及び比較例を挙げて、本発明について具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。

#### 【0073】

##### <酸素透過度>

熱処理のみを行ったフィルムは $25^{\circ}\text{C}$ 、 $80\%\text{RH}$ の雰囲気下に放置した後Modern Control社製、酸素透過試験器OX-TRAN TWINを用い、 $25^{\circ}\text{C}$ 、 $80\%\text{RH}$ における酸素透過度を求めた。また同様に、熱処理後、水の存在下に加熱処理したフィルムは、処理後 $25^{\circ}\text{C}$ 、 $80\%\text{RH}$ における酸素透過度を求めた。具体的には、 $25^{\circ}\text{C}$ 、 $80\%\text{RH}$ に加湿した酸素ガス及び窒素ガス（キャリアーガス）を用いた。

#### 【0074】

PVA（A）とEMA（B）とを含有するガスバリア層形成用塗料（C）から形成されたフィルム（＝バリア層）の酸素透過度は以下の計算式により求めた。

$$1/P_{\text{total}} = 1/P_{\text{film}} + 1/P_{\text{PET}}$$

但し、

$P_{\text{total}}$ （測定値）：PVA（A）とEMA（B）とを含有するガスバリア層形成用塗料（C）から形成されたフィルム（＝バリア層）、及び基材フィルム（ポリエチレンテレフ

10

20

30

40

50



タレートフィルム)層とからなる積層フィルムの酸素透過度。UC層を有する場合には、フィルム(=バリア層)、UC層及び基材フィルムの酸素透過度。

$P_{film}$ (計算値): PVA(A)とEMA(B)とを含有するガスバリア層形成用塗料(C)から形成されたフィルム層の酸素透過度。

$P_{PET}$ (測定値): 基材フィルム(ポリエチレンテレフタレートフィルム)層の酸素透過度。UC層を有する場合には、UC層及び基材フィルムの酸素透過度。

#### 【0075】

##### [実施例1]

PVA(クラレ(株)製、ポバール124(ポリビニルケン化度98~99%、平均重合度約2400))を熱水に溶解後、室温に冷却することにより、PVA水溶液を得た。別途、対COOH当量が4.4%になるようMg(OH)<sub>2</sub>を溶解したEMA(重量平均分子量100000)水溶液を調整した。

PVAとEMAの重量比が表1に示すようになるように、上記PVA水溶液と上記EMA水溶液とを混合し、固形分10重量%の混合液(=バリア層形成用塗料)を得た。

#### 【0076】

2軸延伸ポリエステルフィルム(ポリエチレンテレフタレートフィルム:厚み12μm)上に、上記PVA、EMA混合液をバーコーターNo. 6を用いて塗工し、電気オーブンで80℃2分乾燥した後、電気オーブンで200℃2分乾燥及び熱処理を行い、厚さ2μmの皮膜(ガスバリア層)を形成し、積層フィルム1を得た。得られた積層フィルム及びフィルム層(=ガスバリア層)の酸素透過度を測定した結果を表1に示す。

#### 【0077】

##### [実施例2]

ポリエステル(東洋紡(株)製、バイロン200(Tg67℃)、Mn=17000)をトルエン/MEK混合溶媒に溶解したものと、ポリイソシアネート(住友化学(株)製、スミジュール3300)を、ポリエステルとポリイソシアネートの重量比が60/40になるように調整し、混合溶液を得た。この混合溶液にジブチルすずラウリレート1%M EK溶液、MEKおよび酢酸エチルを混合し、固形分約14%のプライマー組成物(=UC層形成用組成物)を得た。

#### 【0078】

対COOH当量が0.5%になるようMg(OH)<sub>2</sub>を溶解したEMA(重量平均分子量100000)水溶液を調整した。実施例1と同様のPVA水溶液と上記EMA水溶液を用い、PVAとEMAの重量比が表1に示すようになるように、上記PVA水溶液と上記EMA水溶液とを混合し、固形分10重量%の混合液(=バリア層形成用塗料)を得た。

#### 【0079】

実施例1と同じ2軸延伸ポリエステルフィルム(厚み12μm)上に、上記プライマー組成物をバーコーターNo. 4を用いて塗工し、電気オーブンで80℃30秒の条件で乾燥し、厚さ0.5μmの皮膜(UC層)を形成し、積層フィルムを得た。この積層フィルム上に上記PVA、EMA混合液をバーコーターNo. 6を用いて塗工し、電気オーブンで80℃2分乾燥した後、電気オーブンで200℃2分乾燥及び熱処理を行い、厚さ2μmの皮膜を形成し、積層フィルムを得た。得られた積層フィルム及びフィルム層(=ガスバリア層)の酸素透過度を測定した結果を表1に示す。

#### 【0080】

##### [実施例3]

対COOH当量が1.1%になるようMg(OH)<sub>2</sub>を溶解したEMA水溶液を用いたこと以外は、実施例2と同様にして、積層フィルムを得た。得ら

#### 【0081】

##### [実施例4]

対COOH当量が4.4%になるようMg(OH)<sub>2</sub>を溶解したEMA水溶液を用いたこと以外は、実施例2と同様にして、積層フィルムを得た。得られた積層フィルム及びフ

フィルム層の酸素透過度を測定した結果を表1に示す。

【0082】

【実施例5】

対COOH当量が8.8%になるようMg(OH)<sub>2</sub>を溶解したEMA水溶液を用いたこと以外は、実施例2と同様にして、積層フィルムを得た。得られた積層フィルム及びフィルム層の酸素透過度を測定した結果を表1に示す。

【0083】

【実施例6】

対COOH当量が2.5%になるようCa(OH)<sub>2</sub>を溶解したEMA水溶液を用いたこと以外は、実施例2と同様にして、積層フィルムを得た。得られた積層フィルム及びフィルム層の酸素透過度を測定した結果を表1に示す。

【0084】

【比較例1】

金属化合物を溶解していないEMA水溶液を用いた以外は、実施例2と同様にして、積層フィルムを得た。得られた積層フィルム及びフィルム層の酸素透過度を測定した結果を表1に示す。

【0085】

【比較例2】

Zrの対COOH当量が4.4%になるよう炭酸ジルコニウムアンモニウム（第一希元素社製 ジルコゾールAC-20）をEMA水溶液に溶解しようとしたが、白色不溶の凝集沈殿物が発生し、塗工することが出来なかった。

【0086】

【比較例3】

EMAに代えて、対COOH当量が1.1%になるようMg(OH)<sub>2</sub>を溶解したメチルビニルエーテル-無水マレイン酸共重合体（以下MVE）（ISP社製、GANTREZ AN-119、メチルビニルエーテル/無水マレイン酸=50/50（モル比）、重量平均分子量190000）水溶液を調整した。この、MVE水溶液を用いたこと以外は、実施例2と同様にして、積層フィルムを得た。得られた積層フィルム及びフィルム層の酸素透過度を測定した結果を表1に示す。

【0087】

【比較例4】

EMAに代えて、対COOH当量が4.4%になる量のMg(OH)<sub>2</sub>と、対COOH当量が60%になる量の水酸化アンモニウムと、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体（ISB）（（株）クラレ製、イソバン04）とを熱水中で混合し、溶解し水溶液を調整した。このイソブチレン-無水マレイン酸共重合体水溶液を用いたこと以外は、実施例2と同様にして、積層フィルムを得た。得られた積層フィルム及びフィルム層の酸素透過度を測定した結果を表1に示す。

【0088】

【比較例5】

EMAに代えて、対COOH当量が4.4%になるようMg(OH)<sub>2</sub>を溶解したポリアクリル酸（和光純薬工業（株）製、ポリアクリル酸（PAA）25%溶液、数平均分子量150000）水溶液を調整した。このポリアクリル酸体水溶液を用いたこと以外は、比較例3と同様にして、積層フィルムを得た。得られた積層フィルム及びフィルム層の酸素透過度を測定した結果を表1に示す。

【0089】

【比較例6】

EMAに代えて、対COOH当量が2.5%になるようCa(OH)<sub>2</sub>を溶解したメチルビニルエーテル-無水マレイン酸共重合体（MVE）水溶液を用いたこと以外は、実施例2と同様にして、積層フィルムを得た。得られた積層フィルム及びフィルム層の酸素透過度を測定した結果を表1に示す。

## 【0090】

## [比較例7]

EMAに代えて、対COOH当量が2.5%になる量のMg(OH)<sub>2</sub>と、対COOH当量が60%になる量の水酸化アンモニウムと、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体(ISB)とを熱水中混合、溶解し水溶液を調整した。このISB水溶液を用いたこと以外は、実施例2と同様にして、積層フィルムを得た。得られた積層フィルム及びフィルム層の酸素透過度を測定した結果を表1に示す

## 【0091】

## [比較例8]

EMAに代えて、対COOH当量が2.5%になるようCa(OH)<sub>2</sub>を溶解したポリ  
 アクリル酸(PAA)水溶液を用いたこと以外は、実施例2と同様にして、積層フィルム  
 を得た。得られた積層フィルム及びフィルム層の酸素透過度を測定した結果を表1に示す

## 【0092】

## [実施例7~9] [比較例9]

PVAとEMAの重量比を表1に示すようにしたこと以外は、実施例4と同様にして、  
 積層フィルムを得た。得られた積層フィルム及びフィルム層の酸素透過度を測定した結果  
 を表1に示す

## 【0093】

## [表1]

表1

		UC層	ポリマー 種類	重量比	バリア層形成用塗料		P total	P film
					金属化合物		(cc/m <sup>2</sup> ・24h・atm)	
					種類	対COOH当量(%)		
実施例	1	あり	PVA/EMA	30/70	Mg(OH) <sub>2</sub>	4.4	3.2	3.3
	2			30/70	Mg(OH) <sub>2</sub>	0.5	5.5	5.8
	3					1.1	4.3	4.5
	4					4.4	3.1	3.2
	5					8.8	8.0	8.7
	6				Ca(OH) <sub>2</sub>	2.5	5.0	5.3
	7			20/80	Mg(OH) <sub>2</sub>	4.4	9.0	9.9
	8			25/75			6.5	7.0
	9			40/60			8.7	9.5
比較例	1	あり	PVA/EMA	30/70	なし	—	13.0	14.9
	2		Zr化合物		4.4	凝集物発生、塗工不可		
	3		Mg(OH) <sub>2</sub>			20.6	25.4	
	4					33.0	49.3	
	5					26.0	35.1	
	6		PVA/MVE		Ca(OH) <sub>2</sub>	2.5	30.7	44.3
	7		PVA/ISB				50.0	100.0
	8		PVA/PAA				27.1	37.2
	9		PVA/EMA	70/30	Mg(OH) <sub>2</sub>	4.4	18.0	14.9

## 【0094】

比較例1と実施例2~6との対比から示されるようにPVAとEMAとを含有する塗料  
 に比して、さらにMg(OH)<sub>2</sub>やCa(OH)<sub>2</sub>等の2価以上金属化合物(D)を含有する  
 塗料から、ガスバリア性に優れるガスバリア層が形成できた。

また、比較例3~8の対比から示されるように、PVAとMVE、PVAとISB、ま  
 たはPVAとPAAを含有する場合に比して、PVAとMVEとを含有することにより、  
 所定の金属化合物との組み合わせにおいて、著しいガスバリア性の向上が認められた。

さらに比較例9より、PVAとEMAの含有比率がガスバリア性に大きく影響すること  
 がわかった。

## 【0095】

10

30

40

50

[実施例 1～9]

次に、オートクレーブを用いて、実施例 1～9 の各積層フィルムを水道水（120℃、1.2 kgf/cm<sup>2</sup>）で30分間熱水処理し、処理後の積層フィルムの酸素透過度を測定した。熱水処理後の酸素透過度を表 2 に示す。

【0096】

【表 2】

表 2

		P total	P film
		(cc/m <sup>2</sup> ・24h・atm)	
実施例	1	0.3	0.3
	2	0.3	0.3
	3	0.2	0.2
	4	0.1	0.1
	5	1.0	1.0
	6	0.2	0.2
	7	1.0	1.0
	8	0.4	0.4
	9	0.6	0.6

---

フロントページの続き

(51)Int. Cl. 7

C 0 9 D 135/00

F I

C 0 9 D 135/00

テーマコード (参考)